

JP62254841

Publication Title:

PRODUCTION OF HIGHLY EXPANDABLE WATER-ABSORPTIVE POLYMER

Abstract:

Abstract of JP62254841

PURPOSE:To obtain the title highly expandable water-absorptive polymer having excellent air permeability and used for medical supplies, etc., by cross-linking the polymer of an alkali acrylate obtained by suspension polymerization in the presence of an inorg. substance such as talc in azeotropic dehydration, and eliminating the stickiness of a gel formed by water absorption.
CONSTITUTION:An aq. soln. contg. an alkali acrylate is dispersed and suspended in an aliphatic hydrocarbon solvent, and polymerization is carried out. Natural or synthetic non-ion exchanging stratified clay minerals such as talc, pyrophyllite, kaolinite, etc., is then added by about 0.5-30wt%, based on the monomer, then a crosslinking agent such as ethylene glycol diglycidyl ether having ≥ 2 functional groups is added to the extent of about 0.05-2wt%, based on the monomer, azeotropic dehydration is carried out, and the material is dried. The obtained granular polymer particles are highly expandable and air-permeable, the stickiness of the gel after water absorption is eliminated, and the polymer can be appropriately used as the water-retaining material for agricultural and gardening soil, a paper diaper, etc. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-254841

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月6日

B 01 J 20/26

C 08 F 8/00

C 08 K 3/00

C 08 L 33/02

MFX

LHR

7106-4G

7167-4J

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高膨張型吸水性ポリマーの製造法

⑯ 特 願 昭61-95884

⑰ 出 願 昭61(1986)4月26日

⑱ 発 明 者 森 田 泰 弘 堺市新金岡町5丁3-432
 ⑱ 発 明 者 岩 本 教 義 柏原市玉手町5番20号
 ⑱ 発 明 者 片 岡 寛 行 松原市天美東1丁目9番22号
 ⑱ 発 明 者 上 林 泰 二 大和高田市蔵之宮町6番4号
 ⑱ 発 明 者 松 本 繁 章 大和郡山市城町1805番地の23
 ⑱ 発 明 者 加 藤 忠 蔵 東京都品川区上大崎2丁目3番4号
 ⑰ 出 願 人 大阪有機化学工業株式 大阪市東区安土町2丁目11番地
 会社
 ⑲ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄

明 細 書

1. 発明の名称

高膨張型吸水性ポリマーの製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) モノマーの重合により得られたアクリル酸アルカリ塩を重合体の構成成分として含有する吸水性ポリマーを共沸脱水時に、無機物質の存在下、2個以上の官能基を有する架橋剤で架橋せしめ、次いで乾燥することを特徴とする高膨張型吸水性ポリマーの製造法。
- (2) 無機物質が非イオン交換性である天然または合成の層状粘土鉱物である特許請求の範囲第1項記載の高膨張型吸水性ポリマーの製造法。
- (3) 無機物質が層状構造を有するタルク、パイロフィライト、またはカオリナイトである特許請求の範囲第1項記載の高膨張型吸水性ポリマーの製造法。
- (4) 無機物質がモノマーに対して0.5～30重量%用いられる特許請求の範囲第1項記載の高膨張型吸水性ポリマーの製造法。

(5) 架橋剤がエチレングリコールジグリシジルエーテルである特許請求の範囲第1項記載の高膨張型吸水性ポリマーの製造法。

(6) 架橋剤がモノマーに対して0.05～2重量%用いられる特許請求の範囲第1項記載の高膨張型吸水性ポリマーの製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高膨張型吸水性ポリマーの製造方法に関する。本発明により製造されるポリマーは、高膨張型で、通気性が良く、吸水後のゲルのベタツキも無いことから、農園芸土壌用保水材、衛生材料(紙おむつ、生理ナプキン)等に用いることができる。

[従来技術]

吸水性ポリマーは生理用品、紙おむつなどの衛生材料、保水材として農園芸関係などに使用されるほか、汚泥の凝固、油類の脱水などの種々の用途に用いられ、さらに新しい用途が開発されつつある有用な合成ポリマーである。これらのポリマーは、

① デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物（特公昭53-46199号公報、特開昭55-4820号公報）

② セルロース変性体（特開昭50-80376号公報）

③ 逆相懸濁法によるポリアクリル酸ソーダ（特公昭54-30710号、特開昭56-28909号公報）

④ 水溶液重合法（断熱重合、薄膜重合）により得られるポリアクリル酸ソーダ（特開昭55-133413号）

⑤ 水溶性高分子の架橋物（特公昭43-23462号公報）

⑥ デンプン-アクリル酸ソーダグラフト重合体（特公昭53-46199号公報）

等が知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記の方法には以下の如き問題点があった。

① 吸水能の不足、たとえ吸水能が高くても、吸水速度が遅い、あるいは水への分散性が悪い等の欠点を有している。

で架橋せしめ、次いで乾燥することを特徴とする高膨張型吸水性ポリマーの製造法が提供される。

本発明の製造法において、モノマーの重合は、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて、カルボキシル基を有するビニルモノマーを40重量%以上含む水溶液を分散剤の存在下、脂肪族炭化水素系溶媒中に分散、懸濁させて重合反応を行うのが好ましい。

そして、本発明におけるアクリル酸アルカリ塩を重合体の構成成分として含有する吸水性ポリマーとしては、アクリル酸のホモポリマーのアルカリ塩の他、アクリル酸またはアクリル酸のアルカリ塩と共重合可能なモノマー類と共重合せしめることにより得られるアクリル酸共重合体のアルカリ塩も含まれる。

ここでアクリル酸またはアクリル酸のアルカリ塩と共重合可能なモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル類；ヒドロキシエチル

② 吸水後のゲルがべたつき、衛生材料を考えた場合、肌への影響が心配される。

③ 吸水膨潤状態のポリマー粒子相互間の凝集により通気性が悪く、土壌用保水材を考えた場合、根が腐敗する危険性がある。

また、吸水性ポリマーの吸水速度をあげ、吸水後のゲル強度を高める方法としては架橋剤を用いて、同時架橋やポスト架橋させる方法がある。しかし、これらの方法では、吸水速度はあがるが、吸水能が低下したり、吸水膨潤状態のポリマー粒子相互間の凝集がおこり通気性が悪くなる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは従来の欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、吸水すると速やかに膨張し、吸水後のゲルがべたつかず、しかも、通気性のある高膨張型ポリマーを製造する方法を完成するに至った。

本発明によれば、モノマーの重合により得られたアクリル酸アルカリ塩を重合体の構成成分として含有する吸水性ポリマーを共沸脱水時に、無機物質の存在下、2個以上の官能基を有する架橋剤

アクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート類；ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート類；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族単量体等が挙げられる。共重合体においては、アクリル酸アルカリ塩成分が75モル%以上含まれているのが好ましい。

カルボキシル基を含有する高膨張型ポリマーを得る方法としては、本発明では、重合後、共沸脱水で乾燥するため、作業性等から見てW/O懸濁重合が望ましい。W/O懸濁重合は、界面活性剤として、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノラウレート等のソルビタン脂肪酸エステル及び、エチルセルロース、ベンジルセルロース等のセルロースエーテル、マレイン化ポリエチレン、マレイン化ポリブタジエン等の高分子分散剤を例示することが出来、これらの1種又は2種以上いずれを用いても良い。又、その時に用いる疎水性溶媒としては、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、

シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素を例示することができる。

本発明の方法において、特に重要な要件は、共沸脱水時に、無機物質存在下で架橋反応を行なわせることである。本発明に用いる無機物質としては、吸水膨潤状態のポリマー粒子相互間の通気性向上効果や保水性改善効果を有し、さらにポリマー粒子を高膨張させる効果を有するものがあげられ、層状構造を有するタルク、パイロフィライト、カオリナイト、ハロイサイトのごとき粘土鉱物を使用することができる。

本発明で得られる高膨張型吸水性ポリマーが吸水すると速やかに膨張する理由は次のように考えられる。

1) 重合乾燥したポリマーと無機塩を単に混合しても膨張性を示さず、IR、X線分析データも異なること、

かる架橋剤としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒド、グリオキサール等のポリアルデヒド類等を例示することができる。

架橋剤の添加量は架橋剤の種類及びポリマーの種類によっても異なるが、通常モノマーに対して0.05～2重量％が適切な範囲である。更に望ましくはモノマーに対して0.2～1.0重量％である。前記架橋剤使用量が0.05重量％未満ではマコ現象が生じ、高膨張型ポリマーは得られず、2重量％より多くなると架橋密度が高くなりすぎ、吸水能の著しい低下が生ずる。

本発明で得られる高膨張型吸水性ポリマーは添加した水に対し最大4倍の体積膨張を示すが、前記無機塩のみ、前記架橋剤のみを添加しても高膨張型のポリマーは得られず、本発明の意図する所

2) 共沸脱水時、無機塩又は架橋剤のいずれかが不存在下でも膨張しないことから以下のことが推定される。

すなわち、アクリル酸アルカリ塩を重合して得られたスラリー状のポリマーと無機物質と架橋剤が分子オーダーで交互した全く新しい複合体を形成したため、吸水時に複合体内のカルボキシル基間のイオン反発より膨張性を示すのである。

無機物質の添加量は無機物質の種類及びポリマーの種類によっても異なるが、通常モノマーに対して0.5～30重量％が適切な範囲である。更に望ましくはモノマーに対して1～10重量％である。前記無機塩の添加使用量が0.5重量％未満になるとポリマーは高膨張性を示さず、30重量％より多くなると無機塩添加時にポリマー粒子相互間の凝集がおこり、ブロッキングしてしまう傾向がある。

本発明に用いる架橋剤は、カルボキシル基（又はカルボキシレート基）と反応しうる官能基を2個以上有する化合物であればいずれでも良い。か

ではない。

【発明の効果】

本発明の方法を用いる事により、吸水能が良好で吸水速度が速く、吸水後のゲルがべたつかず、粉末状のままであり、粉体として取扱うことができる。しかも通気性のある高膨張型の吸水材料を得ることが可能となり、“もれ”による肌への影響、また、根の腐敗等の心配が無くなることから、衛生材料用吸水剤及び農業用保水剤として使用するに非常に有利である。

【実施例】

次に本発明の方法を実施例によって具体的に説明する。尚以下の実施例及び比較例における吸水能、体積倍率は次の操作によって求められる値である。

イオン交換水の吸水能の場合は、乾燥ポリマー0.5gを1Lのイオン交換水に分散し、1昼夜静置後、60メッシュの金網で濾過し得られた膨潤ポリマー重量(W)を測定し、この値を初めの乾燥ポリマー重量(W₀)で割って得られた値である。つまり

イオン交換水吸水能(g/g)= W/W_0 とした。

生理食塩水の吸水能の場合は、乾燥ポリマー0.2gを60gの0.9%食塩水に分散し、20分静置後、100メッシュの金網で濾過し得られた膨潤ポリマー重量(W)を測定し、この値を初めの乾燥ポリマー重量(W_0)で割って得られた値である。つまり生理食塩水吸水能(g/g)= W/W_0 とした。

体積倍率は、乾燥ポリマー(42メッシュあるいは0N, 16メッシュあるいはパス)0.2gをネスラー管にとり、得られた膨潤ポリマーの体積(V)を測定し、この値を加えた水の体積(V_0)で割って得られた値である。つまり体積倍率(cm^3/cm^3)= $\frac{V}{V_0}$ とした。

実施例2以下の体積倍率は、上記乾燥ポリマー0.2gをネスラー管にとり、イオン交換水2.0gを加えて得られた膨潤ポリマーの値である。

実施例1

攪拌機、還流冷却管、滴下漏斗、及び窒素ガス導入管を備えた1Lのセバラフラスコにn-ヘキサン360.7g、ソルビタンモノラウレート4.32gを仕

加)のポリマーであった。

また、上記で得られた乾燥ポリマー(16メッシュあるいは通過)0.2gにイオン交換水を加え、イオン交換水の添加量と膨潤ポリマーの体積倍率 $\frac{V}{V_0}$ との関係調べた。

実施例2

ソルビタンモノラウレートの代わりにソルビタンモノステアレート4.32gとした以外は実施例1に準じて重合及び乾燥を行い白色の粉粒状ポリマーを得た。得られた乾燥ポリマーは、イオン交換水に対する吸水能が160(g/g)、生理食塩水に対する吸水能が34(g/g)、体積倍率2.9(cm^3/cm^3)のポリマーであった。

実施例3

ソルビタンモノラウレートの代わりにソルビタンジステアレート4.32gとした以外は実施例1に準じて重合及び乾燥を行い白色の粉粒状ポリマーを得た。得られた乾燥ポリマーは、イオン交換水に対する吸水能が120(g/g)、生理食塩水に対する吸水能が31(g/g)、体積倍率2.5(cm^3/cm^3)の

込み、50℃まで昇温し溶解後、室温下で過硫酸カリウム0.24gを水10gに溶解した水溶液を添加した。

一方、三角フラスコ中でアクリル酸72.0gを水93.6gに溶解した水酸化ナトリウム32.2gで部分中和し、モノマー水溶液中のモノマー濃度を43%とした。このモノマー水溶液を上記のセバラフラスコに窒素気流バブリング下に1時間かけて滴下、重合し、1時間還流後、30%過酸化水素水0.1gを添加し、さらに還流を2時間続けた。

その後、タルク(長崎県大串産、化学組成 SiO_2 62.53%, Al_2O_3 1.05%, Fe_2O_3 1.34%, CaO 0.15%, MgO 30.98%, Na_2O 0.11%, K_2O 0.05%, H_2O 4.67%)8.85g、及びエチレングリコールジグリシジルエーテル0.73gを添加し、共沸脱水を行い乾燥すると、白色の粉粒状ポリマーを得た。

得られた乾燥ポリマーは、イオン交換水に対する吸水能が200(g/g)、生理食塩水に対する吸水能が45(g/g)、体積倍率3.0(cm^3/cm^3)(水2.0g添

ポリマーであった。

実施例4

実施例1に準じて重合を行い、無機物質としてカオリナイト(関白カオリン、栃木県河内産、化学組成 SiO_2 45.75%, Al_2O_3 38.78%, Fe_2O_3 0.63%, CaO 0.35%, MgO 0.11%, Na_2O 0.02%, H_2O 14.05%)8.85g、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.73gを共沸脱水時に添加し、乾燥を行うとそれぞれ白色の粉粒状ポリマーを得た。

得られた乾燥ポリマーは、イオン交換水に対する吸水能が180(g/g)、生理食塩水に対する吸水能が41(g/g)、体積倍率2.9(cm^3/cm^3)のポリマーであった。

実施例5

実施例1に準じて重合を行い、無機物質としてパイロフィライト(北米、ノースカロライナ州ロビン産、化学組成 SiO_2 77.54%, Al_2O_3 16.65%, Fe_2O_3 0.41%, MgO 0.05%, CaO 0.43%, Na_2O 0.21%, K_2O 1.10%, TiO_2 0.17%, H_2O 2.95%)8.85g、エチレングリコールジグリシジルエーテル

表 1

No	タルク (g)	エチレングリコールジグリシジルエーテル (g)	吸 水 能 (g/g)		体積倍率 (cm^3/cm^3)
			イオン交換水	生理食塩水	
1	4.43	0.73	180	38	2.5
2	17.7	0.73	200	39	2.8
3	4.43	0.37	250	45	2.3
4	17.7	0.37	230	35	3.0

0.73g を共沸脱水時に添加し、乾燥を行うとそれぞれ白色の粉粒状ポリマーを得た。

得られた乾燥ポリマーは、イオン交換水に対する吸水能が170 (g/g)、生理食塩水に対する吸水能が38 (g/g)、体積倍率2.8 (cm^3/cm^3) のポリマーであった。

実施例 6

実施例 1 に準じて重合を行い、表 1 に示した量の無機物質、エチレングリコールジグリシジルエーテルを共沸脱水時に添加し、乾燥を行いそれぞれ白色の粉粒状ポリマーを得た。

比較例

実施例 1 に準じて重合を行い、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.73g のみを共沸脱水時に添加し、乾燥を行い、白色の粉粒状ポリマーを得た。得られたポリマーは、イオン交換水に対する吸水能が120 (g/g)、生理食塩水に対する吸水能が31 (g/g)、体積倍率1.5 (cm^3/cm^3) であった。

出願人 大阪有機化学工業株式会社
代理人 豊 田 普 雄